



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationale Klassifikation: C 09 b 67/00

Gesuchsnummer: 13795/67

Anmeldungsdatum: 3. Oktober 1967, 17½ Uhr

Patent erteilt: 15. März 1970

Patentschrift veröffentlicht: 30. April 1970

C

## HAUPTPATENT

J. R. Geigy AG, Basel

## Konzentrierte Lösung von Cyclammoniumfarbsalzen

Dr. François Favre, Basel, und Dr. Jacques Voltz, Riehen, sind als Erfinder genannt worden

1

Die vorliegende Erfindung betrifft konzentrierte Lösungen von Cyclammoniumfarbsalzen, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Bekanntlich sind die Handhabung und Verwendung von Farbstoffen in Form von Pulvern, besonders der sehr farbkraftigen kationischen Farbstoffe, wie z. B. das Abwiegen, Um- und Einfüllen oder Auflösen der Farbstoffe, mit einer unangenehmen Staubentwicklung verbunden, die nicht nur von dem die Farbstoffpulver handhabenden Personal als lästig und unhygienisch empfunden wird, sondern auch zu einer ständigen Verunreinigung der Räumlichkeiten, Arbeitsplätze und Apparaturen führt, was die Verwendung entsprechender Schutzvorrichtungen erfordert. Die Verunreinigung der Luft durch Farbstoffteilchen kann zu einem Beflecken von anderen anfärbbaren Materialien führen und so beispielsweise farblose oder einfarbig gefärbte Textilien unbrauchbar machen. Ausser diesen vor allem bei der Herstellung und Verwendung der stäubenden Farbstoffe störenden Nachteilen können infolge des Stäubens auch beträchtliche Materialschäden auftreten.

Ferner ist es oft schwierig, pulverförmige kationische Farbstoffe in Wasser aufzulösen, da sie sich schlecht benetzen lassen und bei der Zugabe von Wasser Klumpen bilden. Die Zubereitung von Färbeflotten wird hierdurch erschwert und gestaltet sich oft sehr zeitraubend. Es besteht daher das Bedürfnis, diese Nachteile möglichst vollständig zu beheben.

Zu diesem Zweck wurden bereits verschiedene Vorschläge gemacht. So wurde empfohlen, kationische Farbstoffe in Form von mehr oder weniger konzentrierten Lösungen in den Handel zu bringen. Man hat beispielsweise aus den üblichen Farbsalzen zuerst die entsprechenden freien Farbstoffbasen hergestellt, diese zu Salzen wasserlöslicher Carbonsäuren umgesetzt und diese carbonsauren Salze in einem wasserfreien oder

2

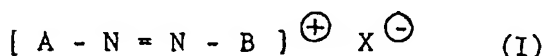
wässrigen, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbaren Lösungsmittel, wie polyhydricen Alkoholen und deren Aethern oder Estern, Polyäthern, Amiden, Lactonen, Nitrilen, Dimethylsulfoxyd, Tetrahydrofuran oder Dioxan verhältnismässig konzentriert gelöst. Eine wesentlich weniger umständliche Methode bestand in der Auflösung der Ammoniumbasen kationischer Farbstoffe in wässrigen aliphatischen Säuren, wie z. B. Essigsäure, in Gegenwart eines nicht-ionogenen Dispergiermittels. Gemäss einem weiteren bekannten Verfahren löst man kationische Farbstoffe in Form ihrer freien Basen oder ihrer organischen oder anorganischen Salze in einem niederen  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Hydroxyalkyl- oder  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Alkoxyalkyl-nitril. Diese Verfahren haben den Nachteil, dass sie nur für bestimmte, stabile Farbbasen bildende, kationische Farbstoffe, wie z. B. Triphenylmethanfarbstoffe, anwendbar sind. Die wichtige Klasse der instabilen Farbbasen bildenden Cyclammoniumazofarbstoffe kann derart jedoch nicht verwendet werden. Zudem sind diese Verfahren wegen der grossen Menge der einzusetzenden Lösungsmittel relativ teuer. Auch ist die Verwendung beträchtlicher Mengen der genannten giftigen Nitrilverbindungen nicht ungefährlich. Schliesslich können grössere Mengen derartiger Lösungsmittel das färbereiche Verhalten ungünstig beeinflussen.

Es wurde nun derartige, konzentrierte Lösungen von Cyclammoniumfarbsalzen gefunden, die im wesentlichen von den oben aufgezählten Nachteilen frei, lagerbeständig und direkt gebrauchsfertig sind.

Diese neuartigen konzentrierten Lösungen sind gekennzeichnet durch einen Gehalt an Cyclammoniumfarbsalzen, deren Kation keine sauer dissoziierenden Gruppen enthält, in mindestens einer wässrigen, 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisenden aliphatischen Monocarbonsäure. Diese konzentrierten Lösungen können gegebenenfalls weitere Hilfsmittel enthalten.

Als erfindungsgemäss verwendbare Cyclammoniumfarbsalze kommen beispielsweise in Betracht: die im Kation von sauer dissoziierenden Gruppen, wie Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen freien, auf sauren modifizierte Synthesefasern, besonders auf sauer modifiziertes Polyacrylnitril, ziehenden Cyclammoniumazofarbsalze, die Farbsalze der Arylazo- und Anthrachinonreihe mit externer Cyclammoniumgruppe und die Cyclammoniumgruppen aufweisenden Benzo-1, 2-pyranfarbsalze.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemässen Lösungen die gebräuchlichen Salze und Metallhalogenide von Cyclammonium-azo-farbstoffen, beispielsweise die Halogenide, Sulfate, Alkylsulfate, Ar'-sulfonate oder Zinkchlorid-doppelsalze von gegebenenfalls kondensierten und gegebenenfalls mehrere, gleiche oder verschiedene Heteroatome aufweisenden Azolium- oder Aziniumfarbsalzen. Insbesondere handelt es sich um Farbsalze, die der Formel I entsprechen



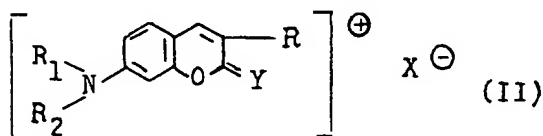
In dieser Formel bedeuten

- A den Rest eines gegebenenfalls benzokondensierten N-quaternierten Azol- oder Azinringes, vorzugsweise einen Thiazolium-, Benzthiazolium-, Imidazolium-, Benzimidazolium-, Pyridinium-, Chinolinium-, Pyrazolium-, Indazolium-, Triazolium- oder Thiadiazoliumrest,
- B den Rest einer von kernständigen Hydroxylgruppen und enolisierbaren Ketogruppen freien Kupplungskomponente, insbesondere eine p-Amino-phenyl- oder -naphthyl-, einen 3-Indazolyl-, 3-Indolyl- oder 5-Pyrazolylrest und

$X^-$  das anionische Säureäquivalent.

Als Farbsalze der Arylazo- und Anthrachinonreihe mit externer Cyclammoniumgruppe seien insbesondere die Aminoazo- oder Aminoanthrachinonfarbstoffe mit externer Pyridiniumgruppe in einem Substituenten, besonders in einem Stickstoffsubstituenten der Aminogruppe, genannt.

Als Cyclammoniumgruppen aufweisende Benzo-1,2-pyranfarbsalze kann die erfindungsgemässe Lösung beispielsweise Farbsalze der allgemeinen Formel II enthalten.



In dieser Formel bedeuten:

- R einen quaternären Azol- oder Azinring, vorzugsweise einen quaternären Benzazolring, der in o-Stellung zur quaternären Ammoniumgruppe mit dem Benzo-1,2-pyran-ring verbunden ist,
- $R_1$  und  $R_2$  je Wasserstoff, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe oder eine Cycloalkylgruppe, oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen mit dem Stickstoffatom, gegebenenfalls unter Einschluss eines weiteren Heteroatoms, einen Heteroring; (vorzugsweise

sind  $R_1$  und  $R_2$  identisch und stellen niedere Alkylgruppen, besonders die Methyl- oder Äthylgruppe dar),

Y die = NH-gruppe oder = O und

$X^-$  das anionische Säureäquivalent.

Die Löslichkeit der erfindungsgemäss verwendbaren Farbsalze ist abhängig von der Natur des Anions  $X^-$ . Das geeignetste Anion lässt sich leicht durch Vorversuche ermitteln. Vorzugsweise stellt  $X^-$  ein Methylsulfat-, Äthylsulfat-, Acetat-, Chlorid-, Sulfat-, Phosphat- oder Trichloridzink-Anion dar.

Als wässrige, 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisende Monocarbonsäuren enthalten erfindungsgemässe Lösungen vorzugsweise 20—60 %ige aliphatische Monocarbonsäuren, wie Ameisen-, Propion- oder Buttersäure, besonders jedoch 20—60 %ige und vorzugsweise 25—50 %ige Essigsäure.

Als weitere Hilfsmittel können erfindungsgemässe konzentrierte Lösungen von Cyclammoniumfarbsalzen vor allem Metallkomplexbildner enthalten, welche mit den in den konzentrierten Farbstofflösungen allfällig vorhandenen Metallionen beständige, wasserlösliche, farblose Komplexe bilden. Geeignete Komplexbildner sind anorganische Verbindungen, wie wasserlösliche Polyphosphate oder Polymethaphosphate, vorzugsweise jedoch organische Verbindungen, wie basische Stickstoffverbindungen, die mindestens zwei stickstoffgebundene, gegebenenfalls weitersubstituierte Carboxymethylgruppen enthalten, wie beispielsweise die Nitrilotriessigsäure, Äthylendiamintetraessigsäure,  $\beta$ -Hydroxyäthyläthylendiamintetraessigsäure, Cyclohexylendiamintetraessigsäure oder Diäthylentriaminpentaessigsäure bzw. die wasserlöslichen Salze dieser Säuren. Ferner kommen auch Hydroxylgruppen enthaltende Polycarbonsäuren, wie die Zitronen- oder Gluconsäure in Betracht.

Ferner können erfindungsgemässe konzentrierte Lösungen als weiteres Hilfsmittel Stabilisatoren, insbesondere nichtionogene Stabilisatoren, enthalten, wie beispielsweise oberflächenaktive Äthylenoxydanlagerungsprodukte von organischen Hydroxyl-, Carboxyl-, Amino- oder Amidoverbindungen bzw. Mischungen solcher Stoffe, die aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit insgesamt mindestens 8 Kohlenstoffatomen aufweisen. Bevorzugt werden Polyglykoläther aus Alkanolen, Alkenolen, Alkylphenolen oder Fettsäuren bzw. aus primären oder sekundären, ein- oder mehrbasischen Aminen, die aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit insgesamt mindestens 8 Kohlenstoffatomen und mindestens 4 Äquivalente Äthylenoxyd aufweisen. Besonders günstig verhalten sich Anlagerungsprodukte von 4 bis 20 Mol Äthylenoxyd an ein Alkanol mit 9 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie Hexadecanol, das unter dem Sammelbegriff «Cocosölfettalkohol» bekannte Fettalkoholgemisch, bzw. an ein Alkylphenol, dessen Alkylreste insgesamt mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweisen, z. B. an Octylphenol, Nonylphenol oder Di-tert.butylphenol.

Der mengenmässige Anteil an Cyclammoniumfarbsalzen in erfindungsgemässen konzentrierten Lösungen beträgt 5 bis 50 Gewichtsprozent und vorzugsweise 10 bis 35 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung.

Der mengemässige Anteil an wässriger, 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisender Monocarbonsäure soll mindestens so hochgewählt werden, dass das Cyclammoniumfarbsalz vollständig gelöst vorliegt. Die Erfüllung

dieser Bedingung erfordert mindestens 50 Gewichtsprozent und vorteilhaft 65 bis 90 Gewichtsprozent der definitionsgemässen Monocarbonsäure.

Der mengenmässige Anteil an Metallkomplexbildner und/oder Stabilisator in erfindungsgemässen Lösungen beträgt etwa 0,1 bis 4 Gewichtsprozent, vorzugsweise jedoch 0,1 bis 1 Gewichtsprozent Metallkomplexbildner und/oder 1 bis 3 Gewichtsprozent Stabilisator.

Die konzentrierten Lösungen gemäss der Erfindung werden zweckmässig durch Einrühren eines oder mehrerer kationischer Farbsalze, vorzugsweise in Form eines feuchten Presskuchens, oder auch als Pulver oder als wässrige Lösung bzw. Suspension, in eine wässrige, 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisende Monocarbonsäure bei Raumtemperatur und anschliessendes Erwärmen, bis eine klare Lösung vorliegt, vorzugsweise nicht über 50 °C, unter Verwendung von in der Technik üblichen Mischvorrichtungen, wie Rührwerken oder Turbomischern, hergestellt. In vielen Fällen ist es vorteilhaft hierauf die Lösung von allfällig vorhandenen anorganischen Rückständen durch Filtration zu klären. Als erfindungsgemäss verwendbare Farbsalze von Cyclammonium-azo-farbstoffen kommen sowohl die bei der Farbstoffherstellung direkt anfallenden Farbsalze als

auch durch doppelte Umsetzung vorzugsweise mit einem Alkali- oder Ammoniumsalz erhaltliche Farbsalze, wie z. B. die durch Umsetzung von Methyl- oder Äthylsulfaten mit Natriumchlorid erhaltlichen Chloride, in Betracht.

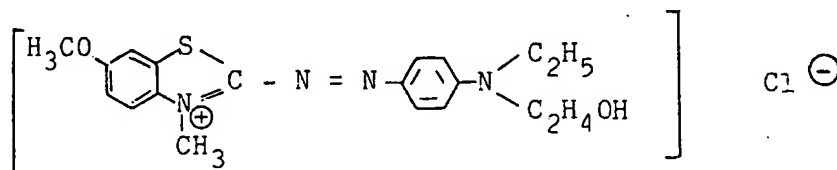
Die erfindungsgemässen konzentrierten Lösungen stellen lagerbeständige, gebrauchsfertige Färbepreparate dar. Sie können mit Wasser verdünnt (vorteilhaft im Verhältnis von mindestens 1:10) direkt als Flotte zum Färben oder Bedrucken von organischen Materialien, wie Leder, Wolle, Seide, Celluloseacetat, tannierter Baumwolle, Papier und besonders von Textilmaterial aus sauer modifizierten hydrophoben Synthesefasern, wie beispielsweise sauer modifiziertem Polyamid, Polyurethan, Polypropylen und Polyester, besonders jedoch von Fasermaterial aus sauer modifiziertem Polyacrylnitril, verwendet werden.

Durch Zusatz geeigneter Verdickungsmittel können ausserdem verdickte Farbstofflösungen erhalten werden, die sich vorzüglich für den Einsatz in kontinuierlichen Färb- und Druckverfahren eignen.

In den folgenden Beispielen sind die Temperaturen in Celsiusgraden angegeben.

#### Beispiel 1

33,5 g getrocknetes und gemahlenes Farbsatz der Formel



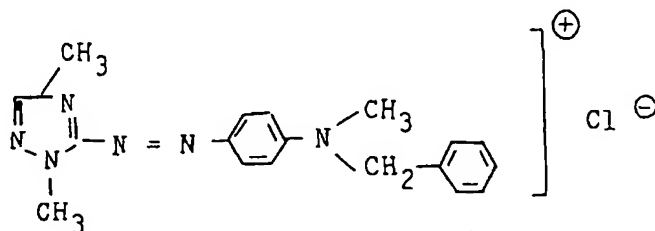
werden bei Raumtemperatur mit 60 ml Eisessig angefeuchtet und unter Rühren mit 240 ml Wasser von 45 bis 50° übergossen. Die entstandene Lösung wird hierauf während 14 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschliessend von kleinen Mengen anorganischer Rückstände durch Filtration geklärt.

Die auf diese Weise hergestellte dunkelblaue, kon-

zentrierte Lösung ist lagerbeständig und direkt gebrauchsfertig. Durch Eingiessen der Lösung in die 50 bis 100-fache Menge kalten oder warmen Wassers und Zusatz in der Färberei üblicher Hilfsmittel, erhält man eine direkt verwendbare Flotte zum Färben von sauer modifizierten Polyacrylnitrilfasern, wie z. B. «OR-LON»<sup>®</sup>, aus kurzem Bad.

#### Beispiel 2

167 g feuchter Farbstoffpresskuchen, enthaltend 39 g Farbsatz der Formel



werden unter Rühren in 96 ml Eisessig eingetragen und so lange bei 45 bis 50° gehalten, bis eine klare Lösung vorliegt. Darauf lässt man die entstandene Lösung bei

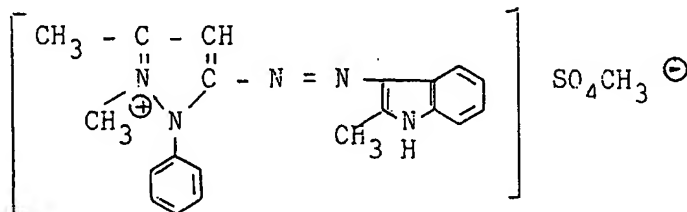
Raumtemperatur während 14 Stunden stehen und klärt sie anschliessend von kleinen Mengen vorhandener anorganischer Rückstände durch Filtration.

Die auf diese Weise erhaltene, konzentrierte tiefroter Lösung ist lagerbeständig und direkt gebrauchsfähig. Durch Verdünnen der Farbstofflösung mit der 50 bis 100-fachen Menge kalten oder warmen Wassers und

unter Zusatz von in der Färberei üblichen Hilfsmitteln erhält man ein unmittelbar zum Färben von synthetischen, sauer modifizierten Textilfasern, wie z. B. Polyacrylnitrilfasern, verwendbares Färbebad.

### Beispiel 3

20 g des Farbsalzes der Formel

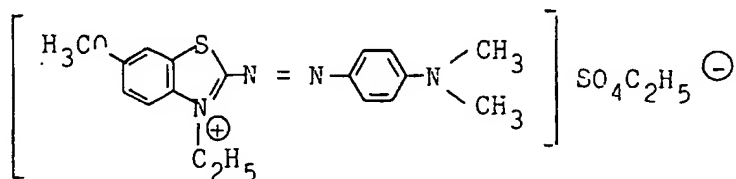


werden mit 33 ml Eisessig angeteigt und unter Rühren mit 66 ml 65—70° warmem Wasser übergossen. Die entstandene Lösung lässt man dann während 14 Stunden bei Raumtemperatur stehen und entfernt kleine Mengen an organischen Rückständen durch Filtrieren. Man erhält eine gebrauchsfertige, lagerbeständige, konzentrierte gelbe Farbstofflösung.

Verwendet man anstelle von 33 ml Eisessig 33 ml Ameisensäure 85 % oder 50 ml Propionsäure und verfährt im übrigen wie im Beispiel angegeben, so erhält man Farbstofflösungen mit ähnlich guten Eigenschaften.

### Beispiel 4

100 g des Farbsalzes der Formel

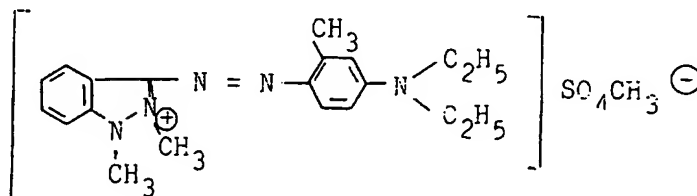


werden in ein Gemisch von 300 ml Eisessig und 600 ml Wasser eingetragen und unter Rühren gelöst. Zur erhaltenen Lösung gibt man 5 g Aethylendiamintetraessigsäure. Diese Lösung lässt man bei 20 bis 25° während 8 Stunden stehen und klärt sie anschließend von kleinen Mengen anorganischer Rückstände durch Filtration.

Die auf diese Weise hergestellte, tiefblaue Farbstofflösung ist lagerbeständig und direkt gebrauchsfähig. Beim Eingiessen der Farbstofflösung in die 50- bis 100-fache Menge Verdickungsmittel enthaltendes Wasser, erhält man eine zum kontinuierlichen Färben von Acrylnitrilfasern geeignete Flotte.

### Beispiel 5

100 g getrocknetes und gemahlenes Farbsalz der Formel



werden bei Raumtemperatur unter Rühren in einem Gemisch von 150 ml Eisessig und 350 ml Wasser gelöst. Zur erhaltenen Lösung gibt man 1 g eines Kondensa-

tionsproduktes aus p-tert. Amylphenol und 15 Mol Aethylenoxyd. Diese Lösung lässt man hierauf bei 20 bis 25° während 8 Stunden stehen und klärt sie

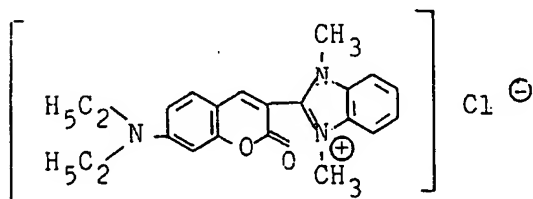
anschliessend von kleinen Mengen anorganischer Rückstände durch Filtration.

Die auf diese Weise erhaltene violette konzentrierte Farbstofflösung ist lagerbeständig und direkt gebrauchsfähig. Beim Übergiessen der Farbstofflösung mit der 50- bis 100-fachen Mengen kalten oder warmen Wassers und durch Zusatz von in der Färberei üblichen Hilfsmitteln, erhält man eine besonders zum Färben von Acrylnitrilfasern aus kurzem Bad geeignete Flotte.

Verwendet man anstelle von 1 g eines Kondensationsproduktes aus p-tert.-Amylphenol und 15 Mol Äthylenoxyd 2 g eines Nonylphenolpolyglykoläthers mit 8 bis 12 Äthylenoxygruppen oder 2 g eines Kondensationsproduktes aus Oleylalkohol und 25 Mol Äthylenoxyd und verfährt im übrigen wie im Beispiel angegeben, so erhält man eine Farbstofflösung mit ähnlich guten Eigenschaften.

#### Beispiel 6

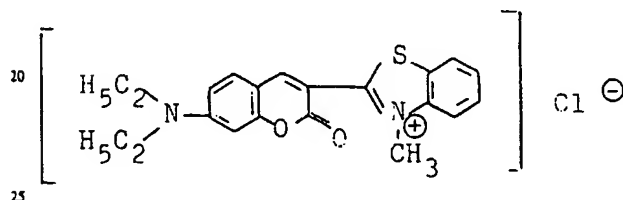
245 g Farbsalz der Formel



werden unter Rühren in einer Mischung bestehend aus 620 ml Eisessig und 380 ml Wasser bei Raumtemperatur gelöst. Man erhält eine tiefgelbe, lagerbeständige und gebrauchsfertige Farbstofflösung. Durch Verdünnen derselben mit der 1000-fachen Menge Wasser und nach Zusatz von in der Färberei üblichen Hilfsmitteln erhält man eine leuchtend gelbe Flotte, die unmittelbar zum Färben von Textilfasern aus polymerem oder copolymerem Acrylnitril eingesetzt werden kann.

#### Beispiel 7

103 g des Farbsalzes der Formel



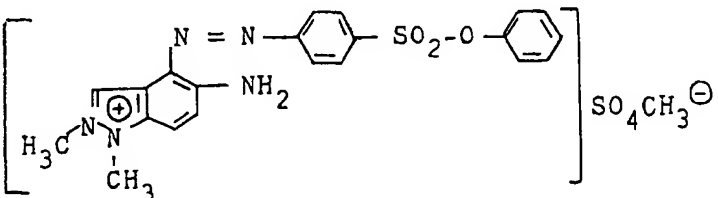
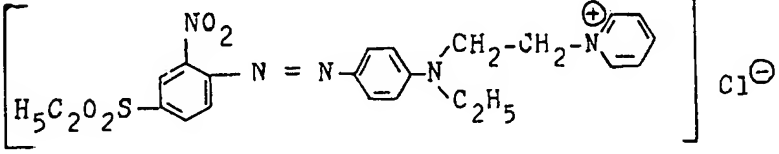
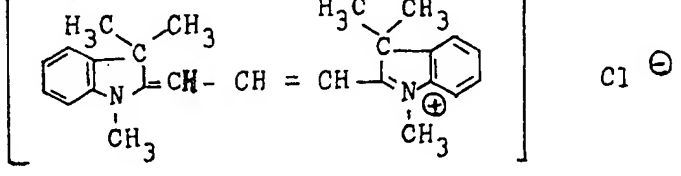
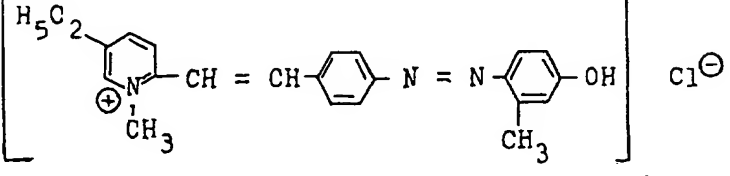
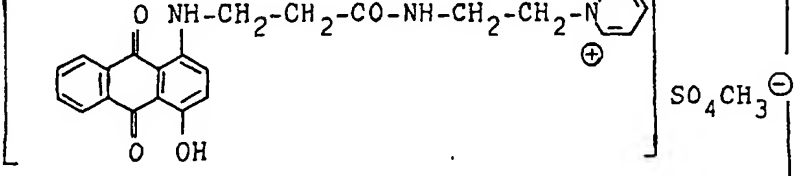
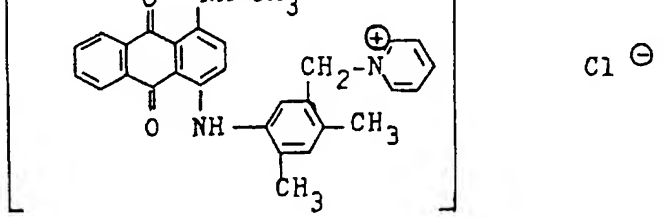
werden unter Rühren und Erwärmen auf 45° in einer Mischung bestehend aus 480 ml Eisessig und 480 ml Wasser gelöst. Man erhält eine tiefgelbe, lagerbeständige Farbstofflösung.

Ersetzt man in den vorstehenden Beispielen die Farbsalzkomponente durch entsprechende Mengen der in der folgenden Tabelle, Kolonne 2 angegebenen kationischen Farbsalze und verfährt im übrigen, wie in den Beispielen 1 bis 7 angegeben, so erhält man ebenfalls lagerbeständige und direkt gebrauchsfertige Färbepreparate.

## Tabelle

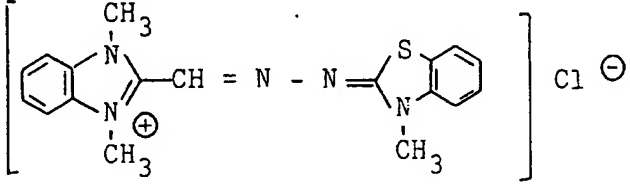
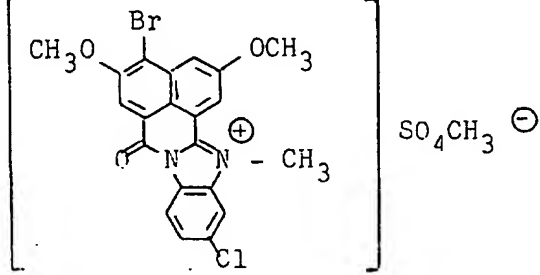
No.	Farbsalz	Farbton auf Polyacryl- nitrilfasern
8	$\left[ \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}^+ \text{CH}_3 \end{array} = \text{N} = \text{N} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \text{H} \end{array} \right] \text{Cl}^-$	rot
9	$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH} \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N}^+ - \text{N} \end{array} = \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \right] \text{CH}_3\text{SO}_4^-$	rot
10	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}^+ \text{S} \end{array} = \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \right] \text{Cl}^-$	violett
11	$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH} \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N}^+ - \text{N} \end{array} = \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \right] \text{CH}_3\text{COO}^-$	scharlach rot
12	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}^+ \end{array} = \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2 \right] \text{ZnCl}_3^-$	orange
13	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}^+ \end{array} = \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \right] \text{NaSO}_4^-$	violett

No.	Farbsalz	Farbton auf Polyacrylnitrilfasern
14	$\left[ \begin{array}{c} \text{Pyridinium ring with } \text{N}^+\text{CH}_3 \\   \\ \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right] \text{H}_2\text{PO}_4^-$	violett
15	$\left[ \begin{array}{c} \text{Benzothiazine derivative with } \text{N}^+\text{CH}_3 \\   \\ \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH-C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right] \text{Cl}^-$	orange
16	$\left[ \begin{array}{c} \text{Heterocyclic cation with } \text{N}^+ \\   \\ \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right] \text{ZnCl}_3^-$	rot
17	$\left[ \begin{array}{c} \text{Quinazolinium derivative with } \text{N}^+ \\   \\ \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \end{array} \right] \text{CH}_3\text{SO}_4^-$	scharlaci.
18	$\left[ \begin{array}{c} \text{Indole derivative with } \text{N}^+ \\   \\ \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right] \text{Cl}^-$	rot

No.	Farbsalz	Farbton auf Polyacrylnitrilfasern
19		gelb
20		rot
21		rot
22		gelb-orange
23		rot
24		blau



No.	Farbsalz	Farbton auf Polyacrylnitrilfasern
25	$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{S} \\ \text{N}^+ \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2 \\ \text{N} = \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right] \text{Cl}^-$	blau
26	$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{S} \\ \text{N}^+ \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{N} = \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right] \text{Cl}^-$	blau
27	$\left[ \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{N}^+ \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{N} = \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right] \text{Cl}^-$	rot
28	$\left[ \begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{N}^+ \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{N} = \text{N} \text{---} \text{C}(\text{CH}_3) = \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}(\text{CH}_3) = \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NO}_2 \\ \text{N}^+ \text{---} \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{SO}_4^{2-} / 2$	grün
29	$\left[ \begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{N}^+ \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{N} = \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}^+ \text{---} \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}^-$	marineblau
30	$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{C}(\text{CH}_3) \text{---} \text{CH} = \text{CH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}^+ \text{---} \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{SO}_4^{2-} / 2$	rot

No.	Farbsalz	Farbton auf Polyacrylnitrilfasern
31		orange
32		gelb

#### Färbevorschriften:

a) 8 g der gemäss Beispiel 1 hergestellten Farbstofflösung, 50 g Natriumsulfat und 10 g eines mit Dimethylsulfat quaternierten Anlagerungsproduktes von 15 bis 20 Äquivalenten Äthylenoxyd an N-Octadecyl-diäthylentriamin, werden in 5000 ml Wasser gelöst. Man geht bei 60° mit 100 g Polyacrylnitrilgarn («ORLON» 42®) ein, erwärmt die Flotte innerhalb von 10 Minuten auf 80°, steigert dann die Flottentemperatur um je 1/2 Grad pro Minute bis zum Siedepunkt und belässt das Material bei dieser Temperatur in der Flotte während 2 Stunden. Hierauf lässt man die Flotte im Verlauf von 30 Minuten bis auf 60° abkühlen. Das so gefärbte Material wird dann herausgenommen und anschliessend mit lauwarmem und kaltem Wasser gespült.

Man erhält sehr gleichmässig blau gefärbtes Polyacrylnitrilgarn.

Die in den anderen Beispielen aufgeführten Farbstofflösungen ergeben unter Befolgung der obigen Vorschrift auf Polyacrylnitrilfasern Färbungen ähnlicher Qualität.

b) Polyacrylnitrilgewebe, wie «ORLON» 42®, wird auf einem Foulard bei 40° mit einer Flotte folgender Zusammensetzung imprägniert:

Man löst 20 g der gemäss Beispiel 4 erhaltenen Farbstofflösung in einer Verdickerlösung, bestehend aus 5 g Johannisbrotkernmehl-Verdicker und 885 ml Wasser, und versetzt hierauf die Lösung mit 30 g Cocosölsäure-diäthanolamid.

Das auf ca. 120% abgequetschte Gewebe wird während 30 Minuten bei 102° gedämpft. Die gefärbte Ware wird mit Wasser gespült, geseift und getrocknet. Man erhält unter diesen Bedingungen eine sehr gleichmässige gelbe Färbung.

Verwendet man im obigen Beispiel anstelle von

Polyacrylnitrilgewebe Celluloseacetatgewebe und verfährt im übrigen wie im Beispiel angegeben, so erhält man ebenfalls eine sehr gleichmässige gelbe Färbung.

Die in den anderen Beispielen beschriebenen Farbstofflösungen ergeben nach diesem Verfahren Färbungen ähnlicher Qualität.

#### PATENTANSPRUCH I

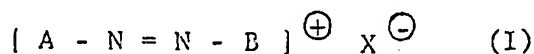
Konzentrierte Lösung von Cyclammoniumfarbsalzen, deren Kation keine sauer dissoziierenden Gruppen enthalten, in mindestens einer wässrigen, 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisenden aliphatischen Monocarbonsäure.

#### UNTERANSPRÜCHE

1. Konzentrierte Lösung nach Patentanspruch I, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Cyclammonium-azo-farbsalzen.

2. Konzentrierte Lösung nach Patentanspruch I, gekennzeichnet durch einen Gehalt an gegebenenfalls kondensierten und gegebenenfalls mehrere, gleiche oder verschiedene Heteroatome aufweisenden Azolium- oder Azinium-farbsalzen.

3. Konzentrierte Lösung nach Patentanspruch I und Unteransprüchen 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt eines Cyclammonium-azo-farbsalzes der Formel I

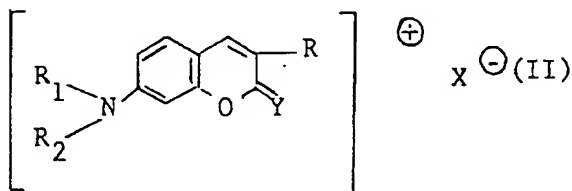


in der

- A den Rest eines gegebenenfalls benzokondensierten N-quaternierten Azol- oder Azinringes,  
 B den Rest einer von Hydroxyl- und enolisierbaren Ketogruppen freien Kupplungskomponente und  
 $X^-$  das anionische Säureäquivalent bedeuten.

4. Konzentrierte Lösung nach Patentanspruch I, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Cyclammoniumgruppen enthaltenden Benzo-1,2-pyran-farbsalzen.

5. Konzentrierte Lösung nach Unteranspruch 4, gekennzeichnet durch einen Gehalt eines Farbsalzes der Formel II



in der

- R einen quaternären Azol- oder Azinring darstellt, der in o-Stellung zur quaternären Ammoniumgruppe mit dem Benzo-1,2-pyran-ring verbunden ist.  
 $R_1$  und  $R_2$  je Wasserstoff, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe oder eine Cycloalkylgruppe bedeuten, oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen mit dem Stickstoffatom, gegebenenfalls unter Einschluss eines weiteren Heteroatoms, einen Heteroring bilden können,

$Y^-$  die = NH-gruppe oder = O und  
 $X^-$  das anionische Säureäquivalent bedeuten.

6. Konzentrierte Lösung nach Patentanspruch I und Unteransprüchen 1 bis 5, gekennzeichnet durch den Gehalt eines Farbsalzes der Formel I, in der  $X^-$  das Methylsulfat-, Aethylsulfat-, Acetat-, Chlorid-, Sulfat-, Phosphat- oder Trichloridzink-Anion bedeutet.

7. Konzentrierte Lösung nach Patentanspruch I und Unteransprüchen 1 bis 6, gekennzeichnet durch einen Gehalt von bis zu 50 Gewichtsprozent eines Cyclammoniumfarbsalzes, gelöst in mindestens 50 Gewichtsprozent einer wässrigen, 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisenden Monocarbonsäure.

8. Konzentrierte Lösung nach Patentanspruch I und Unteransprüchen 1 bis 7, die als 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisende Monocarbonsäure wässrige 20—60 %ige Essigsäure enthält.

9. Konzentrierte Lösung nach Patentanspruch I und Unteransprüchen 1 bis 8, gekennzeichnet durch den Gehalt von 10 bis 35 Gewichtsprozent eines Cyclammoniumfarbsalzes, gelöst in 25 bis 50 %iger wässriger Essigsäure.

10. Konzentrierte Lösung nach Patentanspruch I und Unteransprüchen 1 bis 9, gekennzeichnet durch einen Gehalt an weiteren Hilfsmitteln.

## PATENTANSPRUCH II

Verfahren zur Herstellung konzentrierter Lösungen von Cyclammoniumfarbsalzen gemäss Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass man die Farbsalze in mindestens einer wässrigen, 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisenden Monocarbonsäure löst.

J.R. Geigy AG

### Anmerkung des Eidg. Amtes für geistiges Eigentum:

Sollten Teile der Beschreibung mit der im Patentanspruch gegebenen Definition der Erfindung nicht in Einklang stehen, so sei daran erinnert, dass gemäss Art. 51 des Patentgesetzes der Patentanspruch für den sachlichen Geltungsbe-  
 reich des Patentes massgebend ist.